



(19) RU (11) 2 116 332 (13) С1
(51) МПК⁶ С 10 G 47/12, В 01 J 23/88,
23/40

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95110007/04, 25.10.1993
(30) Приоритет: 28.10.1992 ЕР 92402938.2
(46) Дата публикации: 27.07.1998
(56) Ссылки: US, патент, 3896025, С 10 G 13/04, 1975.

(71) Заявитель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)
(72) Изобретатель: Филипп Гишар (FR),
Пьер Грандвалле (FR), Ги Барре (FR), Аренд
Хук (NL), Андрис Квирин Мария Бон (NL)
(73) Патентообладатель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВЫ СМАЗОЧНОГО МАСЛА, КАТАЛИЗАТОР

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в нефтехимии. Основу смазочного масла получают контактированием в присутствии водорода углеводородного сырья с катализатором, который содержит компонент гидрогенизации, нанесенный на аморфный алюмосиликатный носитель, имеющий микропористость 5 - 50 об.%, общий объем пор 0,6-1,2 мл/г, содержание оксида алюминия 5-75 мас.%. Предпочтительно сырьем являются парафиновый гач и синтетические парафины. Предпочтительный катализатор для использования в способе

включает сочетание одного или нескольких металлов из числа кобальта, железа и никеля и одного или нескольких металлов из числа хрома, молибдена и вольфрама на аморфном алюмосиликатном носителе, имеющем макропористость 5 - 50 об.%, общий объем пор 0,6-1,2 мл/г, содержание оксида алюминия 5-75 мас.%. Такой катализатор является особенно предпочтительным, когда перерабатывают углеводородное сырье, содержащее значительные количества азот- или серусодержащих соединений. 2 с и 11 з.п. ф-лы, 3 табл.

R
U
2
1
1
6
3
3
2
C
1

R
U
2
1
1
6
3
3
2
C
1



(19) RU (11) 2 116 332 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 C 10 G 47/12, B 01 J 23/88,
23/40

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 95110007/04, 25.10.1993

(30) Priority: 28.10.1992 EP 92402938.2

(46) Date of publication: 27.07.1998

(71) Applicant:
Shell Internationale Ricerch Maatschappij B.V. (NL)

(72) Inventor: Filipp Gishar (FR),
P'er Grandvalle (FR), Gi Barre (FR), Arend Khuk
(NL), Andris Kvirin Marija Bon (NL)

(73) Proprietor:
Shell Internationale Ricerch Maatschappij B.V. (NL)

(54) METHOD AND CATALYST FOR PREPARING OIL BODY

(57) Abstract:

FIELD: lubricating oil production.
SUBSTANCE: oil body is prepared by bringing, under hydrogen atmosphere, hydrocarbon material in contact with catalyst containing hydrogenation component on amorphous aluminosilicate carrier with microporosity from 5 to 50 vol %, total pore volume 0.6-1.2 ml/g, and alumina content 5 to 75 wt %. Preferable raw material is gatch and

synthetic paraffins and preferable active component of catalyst combines one or several metals from cobalt- iron-nickel group and one or several metals from chromium- molybdenum-tungsten group. Catalyst is especially effective when hydrocarbon material containing significant amounts of nitrogen and sulfur-containing compounds is used. EFFECT: increased catalyst efficiency. 12 cl, 5 tbl

R
U
2
1
1
6
3
3
2
C
1

R
U
2
1
1
6
3
3
2
C
1

R
U
2
1
1
9
3
3
2
C
1

R
U
2
1
1
6
3
3
2
C
1

Изобретение относится к способу получения основы смазочных масел, в частности, путем каталитической конверсии углеводородного сырья в присутствии водорода.

Основа смазочных масел, применяемая, например, для составления моторных смазок и индустриальных масел, может быть получена из подходящего углеводородного сырья, образующегося при переработке сырой нефти.

При стандартном способе производства основы смазочных масел остаток, остающийся после перегонки при атмосферном давлении сырой нефти (часто называемой остатком с широкими пределами кипения), далее перерабатывается с применением технических приемов перегонки под вакуумом. Типичными продуктами вакуумной перегонки являются низкозастывающие (парафиновые) дистилляты, кипящие в интервале кипения веретенного масла, легкого машинного масла и среднетяжелого машинного масла, и остаток (часто называемый узкой остаточной фракцией).

Вакуумную перегонку осуществляют обычно таким образом, чтобы низкозастывающие погоны имели при 100°C вязкость, попадающую в требуемый интервал. Погоны веретенного масла, как правило, имеют при 100°C вязкость 3,5-66 сСт (мм²/с). Низкозастывающие погоны легкого машинного масла типично имеют при 100°C вязкость 6-10 сСт.

Низкозастывающие погоны среднетяжелого машинного масла имеют при 100°C типично вязкость 9,5-12 сСт.

Типичный способ получения основы смазочных масел включает дальнейшую переработку низкозастывающих погонов веретенного масла, легкого машинного масла и среднетяжелого машинного масла, при которой удаляются нежелательные ароматические соединения, например, путем экстракции растворителем с использованием в качестве растворителя N-метилпирролидона (NMP), фурфуrola или фенола. Получающиеся в результате фракции затем могут быть подвергнуты каталитической обработке в присутствии водорода, после чего фракции подвергают депарафинизации и получают конечный продукт - основу смазочного масла. Узкая остаточная фракция может быть подвергнута деасфальтизации и получающиеся в результате на выходе углеводороды (часто называемые брайстоком) используют в качестве сырья для упомянутой выше каталитической переработки.

В ходе каталитической переработки углеводородную загрузку вводят в контакт с подходящим катализатором в присутствии водорода. Типичными реакциями, происходящими в ходе такой переработки, являются реакции гидрогенизации, гидродесульфуризации, гидроденитрогенизации и, отчасти, гидрокрекинга, в результате которых образуются углеводороды с меньшей молекулярной массой. Наиболее важно, однако, что парафиновые молекулы в загрузке подвергаются реакциям гидроизомеризации, приводящим к образованию основы смазочных масел,

обладающей улучшенными вязкостными свойствами, в частности более высокими индексами вязкости. Идеальный катализатор для применения при каталитической переработке должен промотировать реакции гидроизомеризации, в то время как реакции гидрокрекинга сводятся к минимуму, в результате чего образуется основа смазочного масла, имеющая требуемую вязкость, с высоким выходом.

Катализаторы, подходящие для применения при каталитической переработке, объединяют гидрирующую составляющую и кислотный компонент. Соответствующие катализаторы известны в технике. Например, известны наиболее подходящие катализаторы для применения при такой каталитической переработке (патенты Великобритании NN 1493620 и 1546398). Известен катализатор, содержащий в качестве компонентов гидрогенизации никель и вольфрам, нанесенные на носитель-оксид алюминия (GB, патент, 1493620). Известен также катализатор, содержащий в качестве компонента гидрогенизации никель и/или кобальт в сочетании с молибденом, нанесенные на носитель-оксид алюминия. Как в первом, так и втором случае требуемая для катализатора кислотность обеспечивается присутствием фтора.

Теперь обнаружено, что катализаторы, содержащие компонент гидрогенизации, нанесенный на носитель из аморфных диоксида кремния и оксида алюминия, являются особенно подходящими для применения в вышеупомянутой каталитической переработке. Аморфный диоксидно-кремниевый-оксидно-алюминиевый (алюмосиликатный) носитель является кислотным по природе. Соответственно, чтобы катализатор работал, нет необходимости в присутствии галогена, такого, как фтор. Однако обнаружено, что для того, чтобы получить с высоким выходом основу смазочных масел, обладающую требуемым индексом вязкости, аморфные диоксид кремния и оксид алюминия должны иметь некоторую макропористость, т.е. существенной частью общего объема пор носителя являются поры большого диаметра.

Операция депарафинизации является, как правило, депарафинизацией с помощью растворителей или каталитической депарафинизацией. Оба вида такой обработки хорошо известны специалистам в этой области техники. Депарафинизация растворителями выгодна тем, что дает на выходе поток парафинов, ближайших к депарафинизированному маслу, которые часто называют парафиновым гачем.

Получение основы смазочных масел со сверхвысоким индексом вязкости может быть осуществлено путем (дальнейшей) каталитической переработки в присутствии водорода потока парафинов, полученного во время депарафинизации растворителями углеводородного продукта каталитической переработки, или потока любого другого подходящего парафина, подобного синтетическим парафинам. Наиболее удивительно то, что, как обнаружилось, вышеупомянутые катализаторы, содержащие компонент гидрогенизации, нанесенный на макропористый

диоксидно-кремниевый-оксидно-алюминиевы

R U 2 1 1 6 3 2 C 1

й носитель, являются особенно селективными при получении основы смазочных масел со сверхвысоким индексом вязкости таким способом.

Соответственно, изобретение предлагает способ получения основы смазочных масел, который включает приведение углеводородного сырья в контакт с катализатором в присутствии водорода, при котором упомянутый катализатор содержит компонент гидрогенизации, нанесенный на аморфный диоксидно-кремниевый-оксидно-алюминиевые и носитель, обладающий макропористостью 5 - 50 об. %.

К подходящим углеводородным материалам для применения в качестве сырья в предлагаемом способе относятся любые парафиновые дистилляты, кипящие в интервалах кипения веретенных масел, легких машинных масел, среднетяжелых машинных масел и деасфальтизованных масел. Другим подходящим углеводородным материалом для применения в качестве сырья в предлагаемом способе является фракция остатка с установки для гидрокрекинга, обычно кипящая при 350-580 °C. Вышеупомянутое сырье, если требуется, может быть подвергнуто экстракции растворителем, например экстракции фурфуролом, перед использованием в качестве загрузки в процессе. Парафиновые гачи, полученные на операциях депарафинизации, являются весьма подходящими для применения в качестве загрузки для способа. Кроме того, также могут использоваться синтетические парафины, такие, как полученные при синтезе Фишера-Тропша. Обнаружено, что предлагаемый способ является наиболее подходящим для получения основы смазочных масел со сверхвысоким индексом вязкости, обычно превышающим 135, из парафинового гача, синтетических парафинов или из известного (Европейский патент N 40072), происходящего из сырого парафинсодержащего масла и содержащего по крайней мере 30 мас. % парафина, имеющего по крайней мере 80 мас.% кипящих выше 300°C и не более 30 мас.% кипящих выше 540°C, которое не подвергалось переработке для извлечения фракции основы смазочного масла.

Процесс осуществляют при повышенных температуре и давлении. Типичные рабочие температуры процесса составляют 290-430 °C, предпочтительно 310-415°C, предпочтительнее 325-415°C. Типичные величины парциального давления водорода составляют 20-200 бар, предпочтительно 80-160 бар, предпочтительнее 90-160 бар, в частности 100-150 бар. Углеводородное сырье обрабатывают, как правило, при среднечасовой объемно-весовой скорости подачи 0,5-1,5 кг/л/ч, предпочтительнее 0,5-1,2 кг/л/ч.

Сыре может быть введено в контакт с катализатором в присутствии чистого водорода. С другой стороны, может оказаться удобнее использовать водородсодержащий газ, содержащий обычно более 50 об.% водорода, предпочтительнее более 60 об.% водорода. Подходящим водородсодержащим газом является газ, образующийся на установках для каталитического реформинга.

Могут быть также использованы обогащенные водородом газы с других операций гидрообработки. Отношение расхода водорода к маслу, как правило, составляет 300-5000 л/кг, предпочтительно 500-2500 л/кг, предпочтительнее 500-2000 л/кг, причем объем водорода выражают в стандартных литрах при давлении 1 бар и температуре 0 °C.

Катализаторы для применения в предлагаемом способе содержат компонент гидрогенизации, нанесенный на алюмосиликатный

(диоксидно-кремниевый-оксидно-алюминиевые и) носитель. Подходящими компонентами гидрогенизации являются металлы групп VII В и VIII Периодической таблицы элементов или их сульфиды, или оксиды. Предпочтение отдается катализаторам, содержащим в качестве компонента гидрогенизации один или несколько металлов из числа молибдена, хрома, вольфрама, платины, палладия, никеля, железа и кобальта, или их оксиды и/или сульфиды.

Для применения в процессах, в которых используют углеводородное сырье, содержащее значительные количества азот- или серусодержащих соединений, предпочтительны катализаторы, содержащие сочетания одного или нескольких металлов из числа кобальта, железа и никеля, и одного или нескольких металлов из числа хрома, молибдена и вольфрама. Особенно

предпочтительные катализаторы для применения при переработке такого сырья содержат (в сочетании) кобальт и молибден, никель и вольфрам и никель и молибден. Катализаторы используются предпочтительно в их сульфидированной форме.

Сульфидирование катализатора может быть осуществлено любым техническим приемом, известным в технике. Например, сульфидирование может быть осуществлено путем контактирования катализатора с серусодержащим газом, таким, как смесь водорода и сульфида водорода, смесь водорода и дисульфида углерода, или смесь водорода и меркаптан, такого, как бутилмеркаптан. С другой стороны, сульфидирование может быть осуществлено путем контактирования катализатора с водородом и серусодержащим углеводородом нефтепродуктом, таким, как серусодержащий керосин или газойль. Сера также может быть введена в углеводороды путем добавления подходящего

серусодержащего соединения, например диметилсульфида или трет-ионилполисульфида. Количество металлов, присутствующих в катализаторе, может изменяться в весьма широких пределах. Как правило, катализатор содержит 10 -100 мас. ч. металла группы VII В, если он присутствует, предпочтительно 25-80 мас. ч., на 100 мас. ч. носителя. Металл группы VIII присутствует обычно в количестве 3-100 мас. ч., предпочтительнее 25-80 мас. ч., на 100 ч. носителя.

Катализатор для применения при переработке углеводородного сырья, которое содержит низкие концентрации азот- и серусодержащих соединений, содержит предпочтительно в качестве компонента гидрогенизации платину и/или палладий, причем плата является особенно

R U 2 1 1 6 3 3 2 C 1

R
U
2
1
1
6
3
3
2
C
1

C 1
1
6
3
3
2
R U

подходящим металлом для включения в катализаторы для такого применения. Платина и палладий присутствуют в катализаторе, как правило, в количестве 0,05-5,0 мас.ч, предпочтительнее 0,1-2,0 мас.ч., предпочтительнее 0,2-1,0 мас.ч., на 100 мас.ч. носителя.

Носителем для катализатора является аморфный алюмосиликат. Термин "аморфный" указывает на отсутствие кристаллической структуры (при определении рентгенографией) в материале носителя, хотя некоторый близкий порядок может присутствовать. Аморфный алюмосиликат, подходящий для использования при приготовлении носителя катализатора, доступен коммерчески. С другой стороны, алюмосиликат может быть получен осаждением гидрогелей оксида алюминия и диоксида кремния и последующей сушкой и кальцинированием образующегося в результате материала, что хорошо известно в технике.

Носитель катализатора может содержать любой подходящий аморфный алюмосиликат. Аморфный алюмосиликат содержит предпочтительно оксид алюминия 5-75 мас.%, предпочтительнее 10-60 мас.%. Весьма подходящий аморфный алюмосиликатный продукт для применения для изготовления носителя катализатора содержит 45 мас.% диоксида кремния и 55 мас.% оксида алюминия и является коммерчески доступным (например, от Criterion Catalyst Company, USA).

В данном описании термин "макропористость" относится к части общего объема пор носителя, размер которых превышает 35 нм. Сведения об общем объеме пор относятся к объему пор, определяемому с использованием стандартного метода испытаний для определения распределения по размеру пор катализатора порометрией с интрузией ртути - ASTM D 4284-88 - при максимальном давлении 4000 бар, предположении, что поверхностное натяжение ртути составляет 484 дин/см и краевом угле смачивания аморфного алюмосиликата 140°. Общий объем пор носителя, измеренный упомянутым выше методом, обычно составляет 0,6-1,2 мл/г, предпочтительно 0,7-1,0 мл/г, предпочтительнее 0,8-0,95 мл/г.

Аморфный алюмосиликатный носитель катализатора, используемого в предлагаемом способе, имеет макропористость 5 - 50 об.%. Предпочтительно носитель имеет макропористость по крайней мере 10 об.%, предпочтительнее по крайней мере 15 об.%, даже предпочтительнее по крайней мере 20 об.%. Особенno предпочтительные катализаторы для применения в способе содержат носитель, имеющий макропористость по крайней мере 25 об.%. В наиболее предпочтительном варианте осуществления изобретения носитель имеет макропористость в любом из описанных выше интервалов в виде пор диаметром более 100 нм.

Катализаторы, содержащие носители с высокой макропористостью, могут иметь недостатком то, что катализатор обладает низким сопротивлением повреждениям при раздавливании. Соответственно макропористость предпочтительно не

превышает 40 об.%, предпочтительнее не превышает 38 об.%, даже предпочтительнее не превышает 35 об.%. Подходящее, когда прочность катализатора на боковое раздавливание составляет более 75 Н/см, предпочтительнее более 100 Н/см. Подходящая объемная прочность катализатора на раздавливание составляет свыше 0,7 МПа, предпочтительнее свыше 1 МПа.

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60

Следует принять во внимание, что основную часть общего объема пор занимают поры диаметром менее 35 нм, т.е. мезо- и микропоры. Типично, когда большая часть этих мезо- и микропор составляет поры диаметром 3,75-10 нм. Предпочтительно 45-65 об.% общего объема пор занимают поры диаметром 3,75-10 нм.

Помимо аморфного алюмосиликата носитель также может содержать один или несколько связующих материалов. Подходящими связующими материалами являются неорганические оксиды. Могут применяться как аморфные, так и кристаллические связующие. Примерами связующих материалов являются диоксид кремния, оксид алюминия, глины, оксид магния, диоксид титана, диоксид циркония и их смеси. Предпочтительными связующими являются диоксид кремния и оксид алюминия, причем оксид алюминия является особенно предпочтительным. Связующее, если оно включено в катализатор, присутствует предпочтительно в количестве 5-50 мас.%, предпочтительнее 15-30 мас.% по отношению к общей массе носителя. Катализаторы, содержащие носитель без связующего, являются предпочтительными для применения в предлагаемом способе.

Катализатор для применения в предлагаемом способе может быть получен любыми подходящими техническими приемами получения катализаторов, известными в технике.

Носитель может быть получен из исходного аморфного алюмосиликатного материала способами, известными специалистам в этой области техники. Предпочтительный способ получения носителя включает измельчение (перетирание - milling) смеси аморфного алюмосиликата и подходящей жидкости, экструдирование смеси и сушку полученных в результате экструдатов.

Смесь, которую экструдируют, должна предпочтительно иметь содержание твердых веществ 20-60 мас.%.

Жидкость для включения в смесь может представлять собой любую подходящую жидкость, известную в технике. Примерами подходящих жидкостей являются: вода; спирты, такие, как метanol, этанол и пропанол; кетоны, такие, как ацетон; альдегиды, такие, как пропаналь, и ароматические жидкости, такие, как толуол. Самой удобной и предпочтительной жидкостью является вода.

Для получения прочных экструдатов в смесь предпочтительно включают пептизатор. Подходящими пептизаторами являются кислотные соединения, например неорганические кислоты, такие, как водные растворы фтористого водорода, бромистого водорода и хлористого водорода, азотная кислота, азотистая кислота и перхлорная

кислота. Предпочтительно, когда пептизатор представляет собой органическую кислоту, например моно- или дикарбоновую кислоту. Предпочтительные органические кислоты включают уксусную кислоту, пропионовую кислоту и бутановую кислоту. Уксусная кислота является наиболее предпочтительным кислотным пептизатором. С другой стороны, пептизация может быть осуществлена с использованием основного пептизатора. Подходящие основные пептизаторы включают органические основания, такие, как жирные амины, соединения четвертичного аммония, алкилэтаноламины и этоксилированные алкиламины. С другой стороны, могут использоваться неорганические основания, такие, как аммиак. Особенно предпочтительными основными пептизаторами являются моноэтаноламин и аммиак.

Количество пептизатора, включаемого в смесь, должно быть достаточным, чтобы полностью пептизировать оксид алюминия, присутствующий в материале носителя, и может легко определяться pH смеси. Во время перетирания pH смеси должен предпочтительно быть 1-6, предпочтительно 4-6, когда используют кислый пептизатор, и 8-10, когда используют основной пептизатор.

Чтобы улучшить характеристики текучести смеси, предлагается включать в смесь перед экструзией один или несколько агентов для улучшения текучести и/или добавки, способствующие экструзии. Подходящими добавками для включения в смесь являются алифатические монокарбоновые кислоты, поливинилпиридин и соединения сульфонсона, сульфония, фосфония и иодония, алкилированные ароматические соединения, ациклические монокарбоновые кислоты, жирные кислоты, сульфированные ароматические соединения, сульфаты спиртов, сульфаты неполных эфиров многоатомных спиртов, сульфированные жиры и масла, соли фосфоновых кислот, полиоксиэтиленалкилфенолы, полиоксиэтилированные спирты, полиоксиэтиленалкиламины, полиоксиэтиленалкиламиды, полиакриламиды, полиолы и гликоли ацетиленового ряда. Предпочтительными агентами являются агенты, продающиеся под торговыми марками Nalco и Superfloc.

Улучшающие текучесть средства и/или добавки, способствующие экструзии, присутствуют в смеси предпочтительно в общем количестве 1-20 мас.%, предпочтительнее 2-10 мас.% по отношению к общей массе смеси.

В принципе, компоненты смеси могут соединяться в любом порядке и смесь перетирается. Предпочтительно соединяют аморфный алюмосиликат и связующее, если оно присутствует, и смесь перетирают. Затем добавляют жидкость и, если он присутствует, пептизатор и полученную в результате смесь снова перетирают. Наконец добавляют улучшающие текучесть средства и добавки, способствующие экструзии, и полученную в результате смесь окончательно перетирают в течение заданного времени.

Смесь, как правило, перетирают в течение 10-120 мин, предпочтительно 15-90 мин. Во время процесса перетирания в смесь

вводится энергия измельчающей аппаратурой. Величина энергии, введенной в смесь, составляет, как правило, 0,18-180 кДж/мин/кг (0,05-50 в.-ч/мин/кг), предпочтительно 1,8-36 кДж/мин/кг (0,5-10 в.-ч/мин/кг). Процесс перетирания может осуществляться в широком интервале температур, предпочтительно 15-50°C. В результате того, что во время перетирания в смесь вводится энергия, во время перетирания будет повышаться температура смеси. Процесс перетирания обычно осуществляется при давлении окружающей среды. Может быть использована любая коммерчески доступная аппаратура для перетирания.

После завершения процесса перетирания получающаяся в результате смесь экструдируют. Экструзия может быть осуществлена с использованием любого обычного коммерчески доступного экструдера. В частности, может быть использован экструдер шнекового типа для продавливания смеси через отверстия в подходящей головке и получения экструдатов нужной формы. Полоски, образовавшиеся при экструзии, могут быть нарезаны на кусочки нужной длины.

Экструдаты могут иметь любую подходящую форму, известную в технике, например цилиндрическую, форму пустотелого цилиндра, многодольчатую (multilobed) или скрученную многодольчатую форму. Наиболее подходящей формой для частиц катализатора является цилиндрическая форма. Как правило, экструдаты имеют名义альный диаметр 0,5-5 мм, предпочтительно 1-3 мм.

После экструзии экструдаты сушат. Сушка может быть осуществлена при повышенной температуре, предпочтительно при температуре до 800°C, предпочтительнее до 300°C. Время сушки составляет до 5 ч, предпочтительно от 30 мин до 3 ч.

Предпочтительно кальцинировать экструдаты после сушки. Кальцинирование осуществляют при высоких температурах, предпочтительно до 1000°C, предпочтительнее 200-1000°C, наиболее предпочтительно 300-800°C.

Кальцинирование экструдатов осуществляют, как правило, за время до 5 ч, предпочтительно за период от 30 мин до 4 ч.

После того, как носитель приготовлен, на материал носителя может быть осажден компонент гидрогенизации. Может быть использован любой подходящий способ, известный в технике, например ионный обмен, конкурентный ионный обмен или пропитка. Кроме того, компонент гидрогенизации может быть соединен (coupled) со смесью, которую экструдируют. Наиболее предпочтительным способом является пропитка, при котором носитель вводят в контакт с соединением компонента гидрогенизации в присутствии жидкости.

Предпочтительным техническим приемом пропитки для применения в предлагаемом способе является техника насыщения пор, при которой носитель вводят в контакт с раствором компонента гидрогенизации, причем раствор присутствует в достаточном объеме, чтобы (по существу) заполнить поры материала носителя. Удобным способом

R
U
2
1
1
9
3
3
2
C
1

R
U
2
1
1
6
3
3
2
C
1

осуществления пропитки является обрызгивание носителя требуемым количеством раствора.

После пропитки полученный в результате катализатор, предпочтительно сушат и предпочтительно кальцинируют. Условия сушки и кальцирования указаны выше.

Если катализатор должен содержать несколько компонентов гидрогенизации, носитель может быть пропитан каждым компонентом по очереди или всеми компонентами гидрогенизации одновременно.

В другом аспекте изобретение предлагает применение катализатора, содержащего компонент гидрогенизации, нанесенный на аморфный алюмосиликатный носитель, обладающий макропористостью 5-50 об.%, в способе получения основы смазочных масел, который включает приведение в контакт углеводородного сырья с катализатором в присутствии водорода.

В соответствии с еще одним аспектом изобретения предлагается катализатор, содержащий компонент гидрогенизации на аморфном алюмосиликатном носителе, обладающем макропористостью 5-50 об.%. Отличительные особенности катализатора, самого по себе, являются такими, как описано выше.

Углеводородный продукт способа по изобретению может быть переработан далее с использованием технических приемов, известных в технике, чтобы извлечь требуемую основу смазочного масла. Так, углеводородный продукт может быть подвергнут повторной перегонке. Дальнейшая переработка может включать стадию депарафинизации либо с применением технических приемов депарафинизации растворителями либо каталитической депарафинизации. Дальнейшие стадии переработки, такие, как гидроочистка на финише (hydrofinishing), также могут применяться.

Депарафинизация растворителями может быть осуществлена с применением двух растворителей: первого - для растворения масла и сохранения жидкого состояния углеводородного продукта при низких температурах (причем изобутилкетон и толуол являются хорошо известными растворителями для такого применения), и второго - для действия в качестве осадителя при низких температурах (хорошо известным растворителем для такого применения является метилэтилкетон). Как правило, депарафинизацию растворителями проводят путем смешения углеводородного продукта с растворителями при нагревании, чтобы гарантировать растворение. Получающиеся в результате смесь затем охлаждают, обычно до температуры (-10) - (-40)°С, и фильтруют, чтобы удалить выпавший парафин. Растворители могут быть извлечены из депарафинизированного масла и парафина и снова возвращены в процессе.

Каталитическую депарафинизацию типичным образом осуществляют путем приведения в контакт углеводородного продукта в присутствии водорода с подходящим катализатором. К подходящим катализаторам относятся кристаллические силикаты, такие как ZSM-5 и родственные соединения, например ZSM-8, ZSM-11, ZSM-23 и ZSM-35, и другие кристаллические

силикаты, подобные ферриериту, мордениту, или известные композитные кристаллические силикаты (заявки на Европейский патент № 380180, 178699, 100115). С другой стороны, могут быть использованы катализаторы с высокой активностью для изомеризации парафинов (способ катализитической депарафинизации, в котором используются такие катализаторы, иногда называется каталитической изодепарафинизацией).

Примеры подходящих катализаторов включают цеолит β и алюмосиликатофосфат структур типа 11, 31 и 41, так же, как и родственные соединения, такие, как алюмосиликатофосфат SM-3. Катализитическая (изо-)депарафинизация может быть осуществлена при температуре 200-500°C, давлении водорода 5-100 бар, среднечасовой объемно-весовой скорости углеводорода 0,1-5,0 кг/л/ч и отношении расхода водорода к маслу 100-2500 л/кг, причем объем водорода выражается в стандартных литрах при давлении 1 бар и температуре 0°C.

Основа смазочного масла, полученная по предлагаемому способу, является наиболее подходящей для применения при составлении смазочных масел для многих применений, если требуется, в сочетании с одной или несколькими добавками и/или фракциями основы масла, полученными другими способами.

Пример 1. Образец катализатора A получают, используя следующую далее общую процедуру.

Соединяют аморфный алюмосиликат (45 мас.% диоксида кремния, 55 мас.% оксида алюминия, например от Criterion Catalyst Company) и уксусную кислоту (водный раствор, количество, достаточное, чтобы получить 6 мас.% уксусной кислоты по отношению к алюмосиликату). Добавляют достаточное количество воды, чтобы получить потери при обезливании при 600°C мас.%, и полученную в результате смесь перетирают в течение 40 мин.Добавляют вспомогательное для экструзии вещество (Superflos A 1839, 3 мас.% по отношению к алюмосиликату) и получающуюся в результате смесь перетирают еще в течение 5 мин. Полученную смесь экструдируют, используя 1-дюймовый экструдер Bonnot с 1,6-миллиметровой цилиндрической вставкой в головке. Получающиеся в результате экструдаты сушат и затем кальцинируют при температуре 565°C в течение 3 ч.

Два других образца (B и C) получают, используя описанную выше общую процедуру, но изменяя количество воды и уксусной кислоты в смеси, которую перетирают, чтобы изменить макропористость конечных экструдатов.

Каждый из трех образцов пропитывают водным раствором гексагидрата нитрата никеля и мета-вольфраматом аммония, используя технику начального увлажнения. Пропитанные таким образом носители затем сушат при 200°C в течение 2 ч и затем кальцинируют при 500°C в течение 2 ч. Каждый из полученных в результате катализаторов содержит 5 мас.% никеля (6,3 мас.% NiO) и 23 мас.% вольфрама (30 мас.% WO₃). Каждый образец катализатора затем осерняют, используя газоль, содержащий

R U 2 1 1 6 3 3 2 C 1

диметилсульфид.

Каждый образец проверяют на действие при получении основы смазочных масел, используя следующую далее общую процедуру.

Катализатор загружают в реактор и удерживают в виде неподвижного слоя. Парафиновый гач, имеющий характеристики, указанные далее, подают в реактор со среднечасовой объемно-весовой скоростью 1,0 кг/л/ч. Водород подают в реактор при давлении на входе 140 бар и расходе 1500 норм. л/ч. Температура реакции в каждом случае регулируют так, чтобы достичь конверсии парафина 80 мас.%. Для катализаторов А, В и С требуются температуры 383°C, 387°C и 391°C соответственно.

Углеводородный продукт перегоняют, чтобы удалить фракцию, кипящую ниже 390 °C, и затем очищают депарафинизацией растворителями при температуре -27 °C. Оставшееся масло собирают, причем выход масла (мас.% от сырья) для каждого испытанного катализатора представлен в табл. 1.

Сыре - парафиновый гач

Удельный вес при 70°C - 0,8102

Содержание азота, мг/кг - 14

Содержание серы, мг/кг - 380

Вязкость при 100 °C, сСт - 6,98

Содержание парафина, (390 + °C//мас.%) (депарафинизация растворителями при -27 °C) - 65,2

Начальная температура кипения, °C - 337

Количество извлеченных, мас.%,

при 370°C - 2,6

при 390°C - 3,8

при 470°C - 38,0

при 510°C - 62,5

при > 510°C - 37,5

Пример 2. Образец катализатора D готовят, используя следующую общую процедуру.

Аморфный алюмосиликат (87 мас.% диоксида кремния, 13 мас.% оксида алюминия, например от Grace Davison Catalyst Company) и источник диоксида кремния лудокс AS40 (40 мас.% диоксида кремния от Du Pont) соединяют с моноэтаноламином с образованием смеси. Отдельно смешивают гидроксиэтилцеллюозу с водой для образования геля. Этот гель добавляют к смеси и получают пасту, имеющую потери при озолении при 600°C 60 мас.%.

Добавляют вспомогательное вещество для экструзии (Nalco 7879) и получающуюся в результате смесь перетирают в течение 1 ч. Полученную смесь экструдируют на Haake Rhecord и получают цилиндрические экструдаты диаметром 1,6 мм. Полученные экструдаты сушат в течение 3 ч при 120°C и затем кальцинируют в течение 2 ч при 800°C.

Другой образец (E) получают, используя описанную выше общую процедуру, но изменяя количество воды в смеси, как указывается в табл. 2.

Оба образца пропитывают водным раствором платинохлористоводородной кислоты, используя те же технические приемы начального увлажнения, как и в примере 1. Пропитанные экструдаты затем сушат при 150

°C в течение 2 ч и затем кальцинируют при 400°C в течение 2 ч.

Каждый из полученных в результате катализаторов содержит 0,8 мас.% платины. Каждый образец катализатора затем восстанавливают в потоке водорода при 400 °C в течение 2 ч.

Проверяют работу каждого образца при получении основы смазочного масла, используя следующую далее общую процедуру.

Катализатор загружают в реактор и удерживают в виде неподвижного слоя.

Синтетический парафин, имеющий характеристики, указанные далее, подают в реактор при среднечасовой объемно-весовой скорости 1,0 кг/л/ч. Водород подают в реактор при давлении на входе 30 бар и при расходе 1500 норм. л/ч. Температура реакции, требуемая для конверсии 60 мес.% парафинов, кипящих выше 370°C, составляет 340°C и 336°C для катализаторов D и E соответственно.

Углеводородный продукт перегоняют, чтобы удалить фракцию продукта, кипящую ниже 370°C, и затем очищают депарафинизацией растворителями при температуре -20°C. Остающееся масло собирают, причем выход масла для каждого испытанного катализатора представлен в табл. 3.

Синтетическое (по Фишеру-Тропшу) парафиновое сырье

Удельный вес при 70°C - 0,7760

Вязкость при 100 °C, сСт - 4,859

Начальная температура кипения (°C) - 218

Количество извлеченных, мас.%,

при 330°C - 10

при 370°C - 20

при 400°C - 30

при 430°C - 40

при 460°C - 50

при 490°C - 60

при 520°C - 70э

Формула изобретения:

1. Способ получения основы смазочного масла путем контактирования углеводородного сырья в присутствии водорода с катализатором, содержащим компонент гидрогенизации, нанесенный на аморфный алюмосиликатный носитель, отличающийся тем, что используют катализатор, носитель которого имеет микропористость 5 - 50 об.%, общий объем пор 0,6 - 1,2 мл/г и содержание оксида алюминия 5 - 75 мас.%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют катализатор, носитель которого имеет макропористость по крайней мере 10 об.%, предпочтительно по крайней мере 15 об.%, более предпочтительно по крайней мере 20 об.%, более предпочтительно по крайней мере 25 об.%.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что используют катализатор, носитель которого имеет макропористость не выше 40 об.%, предпочтительно не выше 38 об.%.

4. Способ по пп. 1 - 3, отличающийся тем, что используют катализатор, компонент гидрогенизации которого выбирают из группы, включающей один или несколько металлов, таких, как молибден, хром, вольфрам,

R U 2 1 1 6 3 3 2 C 1

платина, никель, железо, кобальт или их оксиды, и/или сульфиды, предпочтительно один или несколько металлов, таких, как кобальт, железо, никель или их оксиды и/или сульфиды, в сочетании с несколькими металлами, такими, как хром, молибден, вольфрам, или их оксиды и/или их сульфиды.

5. Способ по пп. 1 - 4, отличающийся тем, что используют катализатор, носитель которого содержит оксид алюминия в количестве 10 - 75 мас.%, предпочтительно 10 - 60 мас.%.

6. Способ по пп.1 - 6, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре в интервале 290 - 430°C, предпочтительно 310 - 415°C, более предпочтительно 325 - 415°C.

7. Способ по пп.1 - 6, отличающийся тем, что процесс проводят при парциальном давлении водорода в интервале 20 - 200 бар, предпочтительно 80 - 160 бар, более предпочтительно 90 - 160 бар и более предпочтительно 100 - 150 бар.

8. Способ по пп.1 - 7, отличающийся тем, что процесс проводят при среднечасовой объемно-весовой скорости подачи сырья 0,5 - 1,5 кг/л/ч, предпочтительно 0,5 - 1,2 кг/л/ч.

9. Способ по пп.1 - 8, отличающийся тем, что процесс проводят при соотношении

водород/сырье, равном 300 - 5000 л/кг, предпочтительно 500 - 2500 л/кг, причем объем водорода выражают в стандартных литрах при давлении 1 бар и температуре 0 °C.

10. Способ по пп. 1 - 9, отличающийся тем, что в качестве углеводородного сырья используют парафиновый дистиллят веретенного масла, легкого машинного масла или среднетяжелого машинного масла, диасфальтизированное масло, парафиновый гач или синтетический парафин.

11. Катализатор для получения основы смазочного масла, включающий компонент гидрогенизации, нанесенный на аморфный алюмосиликатный носитель, отличающийся тем, что он содержит упомянутый носитель, имеющий макропористость 5 - 50 об.%, общий объем пор 0,6 - 1,2 мл/г, с содержанием оксида алюминия 5 - 75 мас.%.

12. Катализатор по п.11, отличающийся тем, что в качестве компонента гидрогенизации содержит никель и вольфрам на алюмосиликатном носителе.

13. Катализатор по п.11, отличающийся тем, что в качестве компонента гидрогенизации включает платину и/или палладий на аморфном алюмосиликатном носителе.

30

35

40

45

50

55

60

-9-

R U 2 1 1 6 3 3 2 C 1

Таблица 1

Выход основы смазочного масла

Катализатор	Макропористость ¹ (об.%)	Выход (мас.%)
A	1,4	33,0
B	11,9	37,5
C	22,3	42,0

¹ Определяется методом ASTM D 4284-83

Об. % измерен для пор > 100 нм

Таблица 2

Состав образцов D и E

Носитель	D	E
Алюмосиликат (мас.%)	36,8	35,4
Лудокс AS40 (мас.%)	32,9	31,8
Моноэтаноламин (мас.%)	4,0	3,9
Nalco 7879 (мас.%)	1,1	1,0
Гидроксиэтилцеллюлоза (мас.%)	3,1	3,0
Вода (мас.%)	22,1	24,9

Таблица 3

Выход основы смазочного масла (при конверсии парафинов 60 мас.%)

Катализатор	Макропористость ¹ (об.%)	Выход (мас.%)
D	12,1	43,0
E	20,2	49,5

¹ Определяется методом ASTM D 4284-83

Об. % измерен для пор > 100 нм

METHOD AND CATALYST FOR PREPARING OIL BODY

Publication number: RU2116332

Publication date: 1998-07-27

Inventor: FILIPP GISHAR (FR); P ER GRANDVALLE (FR); GI BARRE (FR); AREND KHUK (NL); ANDRIS KVIRIN MARIJA BON (NL)

Applicant: SHELL INT RESEARCH (NL)

Classification:

- **international:** *B01J23/85; B01J23/40; B01J23/88; B01J23/89; B01J35/10; C10G45/08; C10G45/60; C10G45/64; C10G47/12; B01J23/76; B01J23/40; B01J23/89; B01J35/00; C10G45/02; C10G45/58; C10G47/00;* (IPC1-7): C10G47/12; B01J23/40; B01J23/88

- **European:** C10G45/08

Application number: RU19950110007 19931025

Priority number(s): EP19920402938 19921028

Also published as:



WO9410263 (A1)



US5378351 (A1)



FI951991 (A)



BR9307322 (A)



HU215081 (B)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of RU2116332

FIELD: lubricating oil production. **SUBSTANCE:** oil body is prepared by bringing, under hydrogen atmosphere, hydrocarbon material in contact with catalyst containing hydrogenation component on amorphous alumino-silicate carrier with microporosity from 5 to 50 vol %, total pore volume 0.6-1.2 ml/g, and alumina content 5 to 75 wt %. Preferable raw material is gatch and synthetic paraffins and preferable active component of catalyst combines one or several metals from cobalt- iron-nickel group and one or several metals from chromium- molybdenum-tungsten group. Catalyst is especially effective when hydrocarbon material containing significant amounts of nitrogen and sulfur-containing compounds is used. **EFFECT:** increased catalyst efficiency. 12 cl, 5 tbl

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide